

521,079

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出版

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



Rec'd PCT/PTO

12 JAN 2005



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/009704 A1

(51) 国際特許分類: C08L 75/04 // (C08L 75/04, C08K 3:04, 3:34, 5:098, 5:57), C08G 18/50

(OOBA,Tomohiro) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県 市原市 有秋台西 1-3-1 東雲寮 Chiba (JP). 榮 一久 (SAKAE,Kazuhisa) [JP/JP]; 〒299-0114 千葉県 市原市 泉台 4-8-9 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/000198

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 14 日 (14.01.2003)

(74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO,Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大津市 園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, PL, RU, US.

(30) 優先権データ:  
特願2002-214958 2002 年 7 月 24 日 (24.07.2002) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ・ファインケミカル株式会社 (TORAY FINE CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒279-8555 千葉県 浦安市 美浜一丁目 8 番 1 号 Chiba (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大場 友裕

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化型組成物

(57) Abstract: A curable composition comprising a polymer having two or more thiol groups per molecule, a compound having two or more isocyanate groups per molecule, and carbon black and further containing a filler consisting mainly of silicic acid or a silicate or an organic filler consisting mainly of pulverized coal. The main ingredient has satisfactory storage stability. Even after storage of the main ingredient, the composition has satisfactory curability and gives a cured article having sufficient breaking strength, hardness, and gas-barrier properties. The curable composition is hence suitable for use as a sealing material for double glazings, vehicle window frames, etc. The curable composition preferably further contains a hydrocarbon plasticizer and an organometallic compound. This composition is a high-performance curable composition which attains even higher mechanical strength and gas-barrier properties.

(57) 要約: 1 分子中に 2 個以上のチオール基を含有するポリマーと、1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を含有する化合物と、カーボンブラックとを含有し、さらに、ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、又は、石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を含有する硬化型組成物は、主剤貯蔵安定性が良く、主剤貯蔵後も良好な硬化性を有し、さらに、十分な破断強度、硬度及びガスバリア性を有する硬化物となるので、複層ガラス、車両用窓枠等のシーリング材として用いるのに適した硬化型組成物となる。本発明の硬化型組成物は、好ましくは、炭化水素系可塑剤と有機金属化合物を使用することにより、より一層、機械的強度やガスバリア性に優れた高性能の硬化型組成物とすることができる。

WO 2004/009704 A1

## 明 細 書

### 硬化型組成物

#### 技術分野

本発明は、硬化型組成物に関し、詳しくは特に十分な強度及びガスバリア性を有するシーリング材に適した硬化型組成物に関するものである。

#### 背景技術

従来、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマー、特にポリサルファイドポリマーと $PbO_2$ 、 $MnO_2$ 等の金属酸化剤からなる硬化型組成物は、水蒸気、ガスのバリア性、接着性、耐候性に優れており、かつ十分な強度を有しているため、建築、土木、自動車または航空機用等のシーリング材、複層ガラス用のシーリング材、接着剤あるいはコーティング材として長年使用されている。

特に、複層ガラス用シーリング材としては、特開平9-217008号公報等に記載されているように、破断強度 $100 \sim 200 N/cm^2$ の物性を有しており、かつ、ガスバリア性も良好なため、複層ガラス用シーリング材などの十分な強度及びガスバリア性が必要とされる部位に広く使用されている。

また、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物による硬化型組成物は、良好な動的耐久性を有し、かつ1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと金属酸化剤からなる硬化型組成物と同様に、施工後、硬化物が屋外に長期間暴露されても硬化物表面が汚染されず、優れた非汚染性を有し、また接着性にも優れている。1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物による硬化型組成物は、チオール基含有ポリサルファイドポリマーとポリイソシアネート化合物によるポリサルファイド系シーリング材として、建築、土木等のシーリング材、接着剤、コーティング材として使用されている。また近年、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物による硬化型組成物は、金属酸化剤を使用しないため環境問題に対応するものとして金属酸化

剤硬化系の代替が急速に拡大している。

しかしながら、ポリイソシアネート化合物によるポリサルファイド系シーリング材を、複層ガラスや車両用窓枠等のシーリング材として用いると、金属酸化剤による硬化型組成物と同じ配合では、硬化物の破断強度、硬度が低く、不十分な硬化物物性しか得られない。また、ポリイソシアネート化合物によるポリサルファイド系シーリング材は、ガスバリア性も悪い。ポリサルファイド系シーリング材の硬化物の硬度を上げるためには、補強剤としてカーボンブラックを使用することが知られているが、カーボンブラックを補強剤として増量すると硬化物の破断強度は向上するものの、主剤の貯蔵安定性が著しく悪化し、主剤貯蔵後の作業性も悪化するという問題点があった。

#### 発明の開示

本発明の硬化型組成物は、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物と、カーボンブラックとを含有し、さらに、ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、又は、石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を含有することを特徴とする硬化型組成物である。

さらに、本発明の硬化型組成物は、好ましくは、分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物と、カーボンブラックとを含有し、さらに、ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、又は、石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を含有するとともに、可塑剤として炭化水素系可塑剤を使用し、硬化触媒として有機金属化合物を使用することにより、より一層、機械的強度やガスバリア性に優れた高性能の硬化型組成物とすることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の硬化型組成物は、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物と、カーボンブラックとを含有し、さらに、ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、又は、

石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を含有する。

さらに、本発明の硬化型組成物は、好ましくは、分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物と、カーボンブラックとを含有し、さらに、ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、又は、石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を含有するとともに、可塑剤として炭化水素系可塑剤を使用し、硬化触媒として有機金属化合物を含有する。

本発明の硬化型組成物における1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物は、チオール基とイソシアネートの反応によりチオウレタン結合を形成することにより、室温で硬化する組成物である。

以下に、本発明の硬化型組成物に関するポリマーと化合物等について説明する。

まず、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーについて説明する。

1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーは、1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーであり、主鎖中にエーテル結合、チオエーテル結合、ジスルフィド結合、ウレタン結合及び／又はエステル結合を含むものであっても良い。

このような1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーの好ましい例として、特公昭47-48279号公報に記載されるポリオキシアルキレンポリオールや米国特許第4,092,293号明細書及び特公昭46-3389号公報に記載されているポリメルカプタン等が挙げられる。また、この他の1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーとしては、米国特許第3,923,748号明細書に記載のチオール基末端液状ポリマー、米国特許第4,366,307号明細書に記載の液状チオエーテルの内のチオール基末端のもの等が挙げられる。さらに、特に好ましいポリマーは、下記記載のポリサルファイドポリエーテルポリマー、または、ポリサルファイドポリマーである。このような一分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーの数平均分子量は、通常100～20

0, 000であり、好ましくは400~100, 000である。

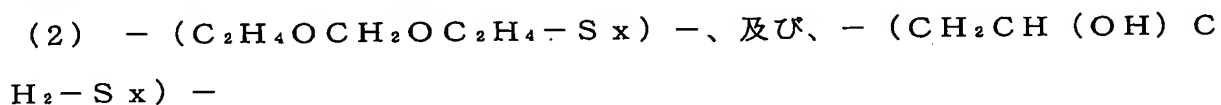
本発明で好ましく用いられるポリサルファイドポリエーテルポリマーを例示する。

本発明では、ポリサルファイドポリエーテルポリマーとしては、主鎖中に、

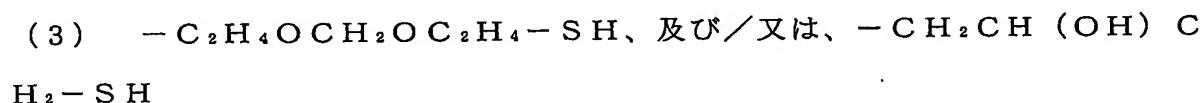


(但し、 $R^1$  は炭素数2~4のアルキレン基、 $n$ は6~200の整数を示す。)

で表されるポリエーテル部分と、



(但し、 $x$ は1~5の整数である。)で示される構造単位とを含有し、かつ末端に、

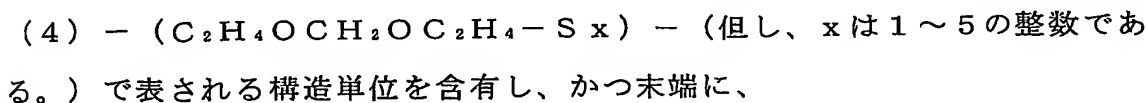


で示されるチオール基を有するものが好ましい。

このポリサルファイドポリエーテルポリマーにおいて、上記(1)、ポリエーテル部分と上記(2)で示される構造単位は、任意の配列で結合してよい。またその割合は、(1)の $-(R^1O)_n-$ 成分が、2~95重量%、(2)、 $(C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S_x)$ 成分が3~70重量%、及び、 $(CH_2CH(OH)CH_2-S_x)$ 成分が1~50重量%となることが好ましい。このポリサルファイドポリエーテルポリマーの数平均分子量は、通常600~200, 000であり、好ましくは800~50, 000である。このようなポリサルファイドポリエーテルポリマーは、例えば、特開平4-363325号公報に記載されて方法により製造することができる。

本発明で好ましく用いられるポリサルファイドポリマーを例示する。

本発明では、ポリサルファイドポリマーは、主鎖中に、



(5)  $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-SH$ で表されるチオール基を有するものが好ましい。このポリサルファイドポリマーは、通常は、室温で流動性を有し、数平均

分子量が、100～200,000であり、好ましくは400～50,000である。このようなポリサルファイドポリマーの好ましい例は、米国特許2,466,963号明細書に記載されている。

次に、(b) 1分子中にイソシアネート基を2個以上含む化合物について説明する。

本発明では、分子中にイソシアネート基を2個以上含む化合物として、有機ポリイソシアネート化合物、及び／又は、活性水素含有化合物に有機ポリイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーが好ましく用いられる。

有機ポリイソシアネート化合物としては、具体的には、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（クルードMDI）、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

また、活性水素含有化合物としては、水酸基末端ポリエステル、多価ポリアルキレンエーテル、水酸基末端ポリウレタン重合体、アクリル共重合体に水酸基を導入したアクリルポリオール、水酸基末端ポリブタジエン、多価ポリチオエーテル、ポリアセタール、脂肪族ポリオール、及びチオール基を2個以上有するアルキレンチオールを包含するアルカン、アルケン及び脂肪族チオール、末端にチオール基を有するポリサルファイドポリマー、芳香族、脂肪族及び複素環ジアミン等を包含するジアミン、及びこれらの混合物が挙げられる。

本発明の硬化型組成物において、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと、(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物とをあらかじめ反応させて、一液硬化型組成物として使用することも可能である。この場合、前述のチオール基含有化合物と有機ポリイソシアネート化合物を、イソシアネート化合物過剰の条件で反応させることにより得られるウレタンプレポリマーのみを用いることが好ましい。

本発明においては、(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物中のイソシアネート基と、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有する

ポリマー中のチオール基とのモル比（イソシアネート基／チオール基）が、0.5～4.0となるようにすることが好ましい。イソシアネート基／チオール基のモル比が0.5未満では、硬化型組成物が十分に高分子量化しない場合があるため好ましくなく、一方、イソシアネート基／チオール基のモル比が4.0を超えると硬化物が硬く脆いものとなる場合があり、好ましくない。より好ましいイソシアネート基／チオール基のモル比は、0.7～3.0である。

次に、(c)カーボンブラックについて説明する。

本発明で用いられるカーボンブラックとしては、チャンネル式、ガスファーネス式、オイルファーネス式、サーマル式あるいはアセチレン式で製造されるカーボンブラックが挙げられる。

具体的には、EPCカーボン、MPCカーボン、CCカーボン、SAFカーボン、ISAFカーボン、HAFカーボン、MAFカーボン、FEFカーボン、HMFカーボン、SRFカーボン、SPFカーボン、GPFカーボン、APFカーボン、FFカーボン、CFカーボン、SCFカーボン、ECFカーボン、FTカーボン、MTカーボン、アセチレンブラックなどが挙げられる。なかでも、SRFカーボンとMTカーボンは、硬化物の機械的強度を向上し、かつ作業性も良好なため、特に好ましい。具体的には、商品名：旭#15 旭カーボン（株）製、サーマックスMT 白石カルシウム（株）製等が挙げられる。

カーボンブラックの平均粒子径が60nmより小さくなると、硬化物の機械的強度の向上には大きな効果があるものの、作業性を大きく低下させる場合があるため好ましくなく、600nmより大きくなると、硬化物の機械的強度向上の効果に乏しくなる場合があり、好ましくない。好ましいカーボンブラックの平均粒子径は60～600nmである。

カーボンブラックの配合量は、(a)1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと、(b)1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して、好ましくは20～200重量部であり、より好ましくは50～150重量部である。カーボンブラックの配合量が20重量部より少ないと、硬化物の機械的強度向上の効果に乏しくなる場合があり、200重量部より多くなると作業性の悪化する場合があるので、または経済上のため好ましくな

い。

次に、(d-1)ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤について説明する。

ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤は、ケイ酸又はケイ酸塩を60%以上、好ましくは、70%以上含有する充填剤である。

本発明のケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤としては、合成品では乾式法あるいは湿式法により製造される微粒子ケイ酸であるホワイトカーボン等が挙げられる。ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤は、ケイ酸及びケイ酸塩を含有する充填剤が好ましい。

ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤は、鉱産物では、カオリナイトやハロサイトなどの鉱物からなるカオリン、珪藻殻からなる岩石を原料とする珪藻土、滑石から得られるタルク、真珠岩からなるパーライト、モンモリロナイト系粘土鉱物を主成分とするベントナイト及び酸性白土、モンモリロナイト系粘土鉱物を鉱酸で処理して得られる活性白土、その他にセピオライト、ジークライト、ウォラストナイト、セリサイト、マイカ、シリカ、珪砂、珪石などが挙げられる。なかでもパーライト、酸性白土、ホワイトカーボンは、主剤貯蔵後に主剤表面に膜が張ることを抑制し、さらに、主剤粘度が増加することを抑制して、かつ主剤貯蔵後に可使時間及びタックフリー時間が短縮することを抑制する効果が大きいので好ましい。さらに酸性白土、ホワイトカーボンは、主剤貯蔵後に硬化物の破断伸度が低下することを抑制する効果が大きく特に好ましい。

ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤の配合量は、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して、好ましくは0.5～50重量部であり、より好ましくは1～50重量部である。ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする鉱産物の配合量が0.5重量部より少ないと、主剤の貯蔵安定性改良効果、または主剤貯蔵後の硬化性の安定化に対する効果に乏しくなる場合があり、50重量部より多くなると機械的強度の低下、作業性の悪化する場合がある、または経済上のため好ましくない。

次に、(d-2)石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤について説明する。

石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤は、石炭を粉砕したものを90



%以上、好ましくは、95%以上含有する充填剤である。

本発明の石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤としては、泥炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭等の粉砕品が挙げられる。特に無水無灰ベースでの炭素含有量が80%以上である瀝青炭、無煙炭の粉砕品が硬化物の比重を低下させ、かつ機械的強度を向上させる効果、主剤貯蔵後に可使時間及びタックフリー時間が短縮することを抑制する効果が大きく好ましい。石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤の具体例として微粉瀝青質充填剤の商品名：ミネラルブラック325BA 白石カルシウム（株）製等が挙げられる。

石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤の配合量は、(a)1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと(b)1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して、好ましくは0.5～150重量部であり、より好ましくは1～100重量部である。石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤の配合量が0.5重量部より少ないと、機械的強度の向上、または低比重化の効果、または主剤貯蔵後の硬化性の安定化に対する効果に乏しくなる場合があり、150重量部より多くなると作業性の悪化する場合があるので、または経済上のため好ましくない。

本発明の硬化型組成物において、(d-1)ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤と(d-2)石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤は、どちらか一方を用いる必要があるが、同時に用いてもよい。

次に、(e)可塑剤について説明する。

本発明の硬化型組成物には、可塑剤を配合することが可能である。本発明の硬化型組成物で用いられる可塑剤としては、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル等を使用することができる。具体的には、ブチルベンジルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジイソノニルフタレート、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジブチルジグリコールアジペート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケートなどが挙げられる。

さらに本発明における炭化水素系の可塑剤としては、特公昭56-14705号公報、特公昭56-15440号公報、特公昭57-56511号公報等に例示されているようなジアリールアルカン型の化合物、トリアリールジアルカン型の化合物、スチレンの2～3重合体とアルキルベンゼンとの反応生成物からなる高沸点芳香族炭化水素（商品名”日石ハイゾールSAS-LH”日本石油化学（株）製）が使用できる。また塩素化パラフィン、水添ターフェニル（商品名”サムエース-900”新日本製鉄化学工業（株）製）も使用することができる。トリアリールジアルカン等の炭化水素系可塑剤は吸湿性が小さく、ガスバリア性も良好であるため好ましい。

上記可塑剤の配合量は、併用する充填剤の量に依存するが、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して、通常10～100重量部の範囲で好ましく用いられる。

次に、(f)硬化触媒について説明する。

本発明の硬化型組成物には、施工後の硬化を迅速かつ確実に行わせるために、チオール基とイソシアネート基との硬化触媒を添加することができる。

本発明の硬化型組成物では、硬化触媒として、具体的には、3級アミン及び有機金属化合物等を用いることができる。3級アミンとしては、モノアミン類、ジアミン類、トリアミン類、ポリアミン類、環状アミン類、アルコールアミン類、エーテルアミン類等があり、具体例としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、N,N,N',N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N",N"-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、N,N-ジポリオキシエチレンステアリルアミン、N,N-ジポリオキシエチレン牛脂アルキルアミン、トリエチレンジアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノ)-エチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)-モルホリン、

1, 2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)-ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-モルホリン、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコールビス-(3-ジメチル)-アミノプロピルエーテル等が挙げられる。中でも、N, N-ジポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物が好ましい。具体例としては、N, N-ジポリオキシエチレンステアシルアミン、N, N-ジポリオキシエチレン牛脂アルキルアミン等が挙げられる。これら3級アミンは2種以上を用いてもよい。

また、本発明の硬化型組成物では、有機金属化合物として、種々の金属の脂肪酸塩が使用可能であり、金属としては、コバルト、鉛、マンガン、亜鉛、銅、鉄、カルシウム、ジルコニウム、リチウム、クロム、マグネシウム、セリウム、バリウム、アルミニウム、カドミウム、ストロンチウム、インジウム等が挙げられ、高級脂肪酸としては、オクチル酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグリノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、トウハク酸、リンデル酸、ツズ酸、マッコウ酸、ミリストレイン酸、ゾーマリン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、鯨油酸、エルシン酸、サメ油酸、リノール酸、ヒラゴ酸、エレオステアリン酸、プニカ酸、トリコサン酸、リノレン酸、モロクチ酸、パリナリン酸、アラキドン酸、イワシ酸、ヒラガシラ酸、ニシン酸が挙げられる。具体的にはナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉄、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸リチウム、ナフテン酸クロム、ナフテン酸マグネシウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸鉛、オクチル酸マンガン、オクチル酸亜鉛、オクチル酸銅、オクチル酸鉄、オクチル酸カルシウム、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸リチウム、オクチル酸クロム、オクチル酸マグネシウム、オクチル酸セリウム、オクチル酸バリウム、オクチル酸アルミニウム等が挙げられる。なかでも、変色等の影響が少ない有機錫化合物が好ましく、より好ましくはジアルキル錫メルカプチ

ド、ジアルキル錫ジカルボン酸塩、ジアルキル錫ビス（ジカルボン酸モノアルキルエステル）塩、ジアルキル錫（ジカルボン酸）塩等が挙げられる。また、上記金属の分子内錯塩型キレート化合物のアセチルアセトン金属塩、2，4－ペンタンジオン金属塩等も使用できる。具体的にはアセチルアセトンアルミニウム、アセチルアセトン亜鉛、アセチルアセトンマンガン、アセチルアセトンカルシウム、アセチルアセトンインジウム等が上げられる。

特に本発明の組成物においてはアミン系触媒より、有機金属化合物を用いる方が貯蔵安定性が良好であるため好ましい。その中でも特にインジウム系の有機金属化合物が初期の硬化物硬度の発現性が良好であるため好ましい。有機金属化合物は2種以上を用いてもよい。

次に、(g)その他の配合物について説明する。

本発明の硬化型組成物には、さらに経済性、組成物を施工する際の作業性及び硬化後の物性を改良する目的で、炭酸カルシウムや酸化チタン等の充填剤及び添加剤を用いることができる。

さらに、本発明の硬化型組成物には、施工後のガラスやアルミ等の素材部位との接着性を向上させるため接着付与剤を添加することができる。

接着付与剤は、具体的には、シランカップリング剤などが用いられる。シランカップリング剤としては、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、β－（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。また、特開平6－271833号公報に記載のポリサルファイドポリマー”チオコールLP3”とγ－グリシドキシプロピルトリメトキシシランを反応させて合成した末端トリメトキシシラン変成ポリサルファイドポリマーもシランカップリング剤として用いることができる。これらのシランカップリング剤は2種以上を用いてもよい。

加えて、本発明の硬化型組成物には、硬化後の表面残存タックを改良するため

に、特開 2000-178334 号公報に記載の空気酸化可能な不飽和基を含有する化合物を添加することができる。

空気酸化可能な不飽和基を含有する化合物としては、乾性油、ジエン系化合物、乾性油の各種変性物が挙げられる。具体的には不飽和脂肪酸の混合トリグリセライドで、ヨウ素価 130 以上の油脂（乾性油及び魚油）が使用可能である。不飽和脂肪酸としてはトウハク酸、リンデル酸、ツズ酸、マッコウ酸、ミリストレイン酸、ゾーマリン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、鯨油酸、エルシン酸、サメ油酸、リノール酸、ヒラゴ酸、エレオステアリン酸、ブニカ酸、トリコサン酸、リノレン酸、モロクチ酸、パリナリン酸、アラキドン酸、イワシ酸、ヒラガシラ酸、ニシン酸が挙げられる。具体的には、植物油としては亜麻仁油、エノ油、桐油、日本桐油、オイチシカ油、麻実油、カヤ油、イヌガヤ油、クルミ油、オニグルミ油、ケシ油、ヒマワリ油、大豆油、サフラワー油等。魚油としてイワシ油、ニシン油、メンヘーデン油等が挙げられる。これ以外にも魚油のアルカリ異性化による異性化油、ヒマシ油の脱水化による脱水ヒマシ油等挙げられる。特に好ましい例は、エレオステアリン酸等の共役酸型の不飽和脂肪酸を多く含むキリ油、オイチシカ油である。

本発明においては、乾性油の添加量は 1 分子中に 2 個以上の活性水素を含有するポリマーと 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計 100 重量部に対し 0.1～50 重量部であることが望ましい。添加量が 0.1 重量部以下の場合残存タック改良の効果が乏しくなる場合があり、50 重量部以上では経済的及び臭気の点で好ましくない場合がある。

さらに、本発明においては、空気酸化可能な不飽和基を含有する化合物は、活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネート化合物をイソシアネート化合物過剰の条件で反応させる際に共存させて合成することにより、1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を含有する化合物と空気酸化可能な不飽和基を含有する化合物を安定に存在させることが可能となり、特に好ましい。

本発明によれば、1 分子中に 2 個以上のチオール基を含有するポリマーと、1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を含有する化合物と、カーボンブラックからなる硬化型組成物に、ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、及び／又

は、石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を添加し、さらに必要に応じ、可塑剤として炭化水素系可塑剤を使用し、硬化触媒として有機金属化合物を使用することで機械的強度に優れ、ガスバリア性にも優れた高強度用シーリング材として用いるのに適した硬化型硬化物が得られる。

本発明の硬化型組成物について、以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 合成例 1

プロピレングリコールにプロピレンオキサイドを付加して得られる二官能性ポリプロピレングリコール（OH価 55.3 mg KOH/g）800 g と、87.7 g のエピクロロヒドリンと、1.0 g の塩化第二錫五水塩とを反応容器に仕込み、80～90℃で3時間攪拌した。さらに、ポリサルファイドポリマー（東レ・ファインケミカル（株）製、商品名”チオコールLP55”）887.7 g を加え混合した後、76 g の水酸化ソーダ（純度 70%）を加え、80℃で2時間攪拌した。その後、クエン酸の 50% 水溶液 7.1 g を加えて、15 分間攪拌してから脱水した。さらに、塩を除去し、メルカプタン含量 2.0 重量%、粘度 80 ポイズ（25℃）の淡黄色透明なポリマーを得た。

#### 実施例 1～4

合成例 1 のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表 1 の割合で配合して主剤を得た。このようにして得られた主剤を 50℃の恒温槽内に置き、表面状態の変化を評価した。結果を表 3 に示す。また、この主剤 350 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンブレポリマー（イソシアネート含有量 5.3 重量%）51 重量部を混合した。得られた混合物をへらで引き上げたときにゲル状となった時間を可使時間とした。また、ポリエチレンテレフタレート製シートに硬化物が付着しなくなった時間をタックフリー時間とした。23℃で2週間および4週間貯蔵した主剤についても同様に可使時間およびタックフリー時間を測定した。さらに硬化物硬度（JIS A 硬度）の測定結果を表 3 に示す。

#### 比較例 1

合成例 1 のポリマーに可塑剤、充填剤及び添加剤を表 2 の割合で配合して主剤を得た。このようにして得られた主剤を 50℃の恒温槽内に置き、表面状態の変

化を評価した。結果を表 3 に示す。また、この主剤 3 5 0 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー（イソシアネート含有量 5 . 3 重量%） 5 1 重量部を混合した。実施例と同様の方法で測定した可使時間、タックフリー時間、硬化物硬度の測定結果を表 3 に示す。比較例 1 は、主剤を 2 3 ℃で貯蔵することにより、ワークライフが 4 0 分から 2 0 分と著しく短くなり、貯蔵による硬化性の変化が大きかった。さらに、主剤を 5 0 ℃で貯蔵することにより、主剤表面に膜張りが生じており、貯蔵による主剤状態の変化が大きかった。

表 1

成分	割合 (重量部)
合成例 1 のポリマー	100
可塑剤 ジオクチルフタレート	56
充填剤 炭酸カルシウム	90
充填剤 カーボンブラック	100-x
(商品名 サーマックスMT N-990 : 白石カルシウム(株))	
充填剤 パーライト	x
(商品名 パーライトB-409 : 三井金属鉱業(株))	
石炭の粉碎品	
(商品名 ミネラルブラック325BA : 白石カルシウム(株))	
硬化触媒 ジーノンブチルチンジラウレート	2
添加剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2
(商品名 SH6040 : 東レダウコーニングシラン(株))	



表 2

成 分	割合 (重量部)
合成例 1 のポリマー	100
可塑剤 ジオクテルフタレート	56
充填剤 炭酸カルシウム	90
充填剤 カーボンブラック	100
(商品名 サーマックスMT N-990 : 白石カルシウム(株))	
硬化触媒 ジーノーブチルチンジラウレート	2
添加剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2
(商品名 SH6040 : 東レケミカル(株))	

表 3

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
充填剤部数					
炭酸カルシウム	90	90	90	90	90
カーボンブラック	100	90	75	90	75
ハートライト	0	10	25	0	0
石炭の粉碎品	0	0	0	10	25
硬化性 (min)					
初期					
7-クライ タックリ-	40	50	50	55	45
	60	75	75	65	80
23°C2W					
7-クライ タックリ-	25	45	45	55	40
	45	55	65	65	85
23°C4W					
7-クライ タックリ-	20	45	50	45	35
	40	55	65	60	65
硬度 (JIS A)					
23°C1日	43	45	47	43	43
23°C7日	44	47	46	45	42
主剤貯蔵安定性					
50°C1W	○	○	○	○	○
50°C2W	○	○	○	○	○
50°C3W	△	○	○	○	○
50°C4W	×	△	△	○	○

○ : 変化なし △ : 増粘 × : 表面膜張り

## 実施例 5、6

合成例 1 のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表 4 の割合で配合して主剤を得た。この主剤 500 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー（イソシアネート含有量 5.4 重量%）50 重量部を混合した。得られた混合物をへらで引き上げたときにゲル状となった時間を可使時間とした。また、ポリエチレンテレフタレート製シートに硬化物が付着しなくなった時間をタックフリー時間とした。さらに得られた混合物を被着体としてフロート板ガラスを使用して、JIS A-5758 による引張接着性試験を室内（23℃）で行った。養生条件は 23℃7 日としたものを引張接着性試験を行い、破断応力（N/cm<sup>2</sup>）、破断伸度（%）を測定した。また、得られた混合物を使用して厚さ 1 mm のシート状硬化物を作製し、JIS K-7126 によるアルゴンガス透過性試験を行い、アルゴンガス透過係数を測定した。更に、同様の厚さ 1 mm のシート状硬化物を作製し、JIS K-7129 による水蒸気透過度試験を行い、透湿度を測定した。得られた結果を表 6 に示す。実施例 5 のアルゴンガス透過係数は、 $1.81 \times 10^{-15}$ 、実施例 6 のアルゴンガス透過係数は、 $2.57 \times 10^{-15}$ であった。

## 比較例 2

合成例 1 のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表 5 の割合で配合して、主剤を得た。この主剤 500 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー（イソシアネート含有量 5.4 重量%）50 重量部を混合した。実施例と同様の方法で測定した可使時間、タックフリー時間、破断応力、破断伸度、アルゴンガス透過係数、透湿度の測定結果を表 6 に示す。比較例 2 は、アルゴンガス透過係数が、 $3.26 \times 10^{-15}$ と高く、ガスバリア性が悪く、透湿度も 26 と水蒸気バリア性が悪かった。

表 4

成 分	割合 (重量部)
合成例 1 のポリマー	100
可塑剤 芳香族炭化水素	76
(商品名 "日石ハイゾール SAS-LH" 日本石油化学 (株) 製) 水添ターフェニル	
(商品名 "サームエス-900" 新日本製鉄化学工業 (株) 製)	
充填剤 炭酸カルシウム	210
充填剤 カーボンブラック	100
(商品名 サーマックス MT N-990 : 白石カルシウム (株))	
充填剤 パーライト	10
(商品名 パーライト B-409 : 三井金属鉱業 (株))	
硬化触媒 ジ-n-ブチルチンジラウレート	2
添加剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2
(商品名 SH6040 : 東レケミカル (株))	

表 5

成 分	割合 (重量部)
合成例 1 のポリマー	100
可塑剤 DOP	56
充填剤 炭酸カルシウム	100
充填剤 カーボンブラック	90
(商品名 サーマックスMT N-990 : 白石カルシウム(株))	
充填剤 パーライト	10
(商品名 パーライトB-409 : 三井金属鉱業(株))	
硬化触媒 ジェンブチルチンジラウレート	2
添加剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2
(商品名 SH6040 : 東バウコーニング(株))	

表 6

	比較例 2	実施例 5	実施例 6
可塑剤	DOP	芳香族炭化水素	水添ターフェニル
硬化性 (min)			
初期			
ワークライフ	55	30	30
タックフリ-	70	55	50
H型物性 (23°C7日)			
破断応力 (N/cm <sup>2</sup> )	124	122	119
破断伸度 (%)	79	92	74
アルコンガス透過係数			
(mol · m/m <sup>2</sup> · s · Pa)	$3.26 \times 10^{-15}$	$1.81 \times 10^{-15}$	$2.57 \times 10^{-15}$
透湿度 (23°C90%RH)			
(g · mm/m <sup>2</sup> · day)	26	17	19

## 実施例 7 ～ 9

合成例 1 のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表 7 の割合で配合して主剤を得た。この主剤 500 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー（イソシアネート含有量 5.4 重量%）50 重量部を混合した。得られた混合物をへらで引き上げたときにゲル状となった時間を可使時間とした。また、ポリエチレンテレフタレート製シートに硬化物が付着しなくなった時間をタックフリー時間とした。さらに、得られた混合物を被着体としてフロート板ガラスを使用して、JIS A-5758 による引張接着性試験を室内（23℃）で行った。養生条件は 23℃ 7 日としたものを引張接着性試験を行い、破断応力（N/cm<sup>2</sup>）、破断伸度（%）を測定した。40℃で 2 週間および 4 週間貯蔵した主剤についても同様に可使時間、タックフリー時間、破断応力、破断伸度を測定した。得られた結果を表 9 に示す。パーライトを添加することにより、主剤を 40℃で貯蔵した後のワークライフの短縮を抑制することができた。さらに、ホワイトカーボン、酸性白土を添加することにより、H 型物性の破断伸度の低下を抑制することができた。

## 比較例 3

合成例 1 のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表 8 の割合で配合して主剤を得た。この主剤 500 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー（イソシアネート含有量 5.4 重量%）50 重量部を混合した。実施例と同様の方法で測定した可使時間、タックフリー時間、破断応力、破断伸度の測定結果を表 9 に示す。比較例 3 は、主剤を 40℃で貯蔵することにより、ワークライフが 35 分から 15 分と著しく短くなり、貯蔵による硬化性の変化が大きかった。さらに、H 型物性の破断伸度が 83%から 38%まで低下した。

表 7

成 分	割合 (重量部)
合成例 1 のポリマー	100
可塑剤 芳香族炭化水素	76
(商品名"日石ハイゾールSAS-LH" 日本石油化学 (株) 製)	
充填剤 炭酸カルシウム	210
充填剤 カーボンブラック	100
(商品名 サーマックスMT N-990 : 白石カルウム (株))	
充填剤 パーライト	10
(商品名 パーライトB-409 : 三井金属鉱業 (株))	
ホワイトカーボン	
(商品名 シルホナイトM-1 : 水澤化学工業 (株))	
酸性白土	
(商品名 ミズカエース#300 : 水澤化学工業 (株))	
硬化触媒 ジーノープチルチンジラウレート	
添加剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2
(商品名 SH6040 : 東レケミカル (株))	2



表 8

成	分	割合 (重量部)
合成例 1 のポリマー		100
可塑剤	芳香族炭化水素	76
	(商品名 "日石ハイゾール SAS-LH" 日本石油化学 (株) 製)	
充填剤	炭酸カルシウム	210
充填剤	カーボンブラック	110
	(商品名 サーマックス MT N-990 : 白石加シム (株))	
硬化触媒	ジ- n - ブチルチンジラウレート	2
添加剤	γ- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2
	(商品名 SH6040 : 東レケミカル (株))	

表 9

	比較例 3	実施例 7	実施例 8	実施例 9
充填剤		ハイライト	ホワイトカーボン	酸性白土
初期				
硬化性 (min)				
7-クライ	35	45	55	55
タックリ-	45	55	65	60
H型物性 (23°C7日)				
破断応力 (N/cm <sup>2</sup> )	128	114	87	99
破断伸度 (%)	83	93	104	101
主剤貯蔵 40°C2W				
硬化性 (min)				
7-クライ	15	40	70	65
タックリ-	40	50	90	80
H型物性 (23°C7日)				
破断応力 (N/cm <sup>2</sup> )	126	156	114	109
破断伸度 (%)	53	49	87	105
主剤貯蔵 40°C4W				
硬化性 (min)				
7-クライ	15	40	60	60
タックリ-	30	60	65	65
H型物性 (23°C7日)				
破断応力 (N/cm <sup>2</sup> )	115	124	105	112
破断伸度 (%)	38	30	72	89

### 実施例 1 0

合成例 1 のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表 1 0 の割合で配合して主剤を得た。この主剤 5 0 0 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー（イソシアネート含有量 5 . 4 重量%） 5 0 重量部を混合した。得られた混合物を使用して、長さ 8 c m、幅 3 c m、高さ 1 c m の直方体の硬化物を作製し、硬化物硬度（J I S A）を測定した。得られた結果を表 1 2 に示す。

### 実施例 1 1

合成例 1 のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表 1 1 の割合で配合して主剤を得た。この主剤 5 0 0 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー（イソシアネート含有量 5 . 4 重量%） 5 0 重量部を混合した。実施例 1 0 と同様の方法で測定した硬化物硬度（J I S A）を表 1 2 に示す。実施例 1 1 は、2 3 °C 2 時間で 1 0 以上の硬度が発現しており、硬度発現性が優れている。

表 10

成 分	割合 (重量部)
合成例 1 のポリマー	100
可塑剤 芳香族炭化水素 (商品名 "日石ハイゾール SAS-LH" 日本石油化学 (株) 製)	76
充填剤 炭酸カルシウム	210
充填剤 カーボンブラック (商品名 サーマックス MT N-990 : 白石カルシウム (株))	100
充填剤 酸性白土 (商品名 ミズカエース #300 : 水澤化学工業 (株))	10
硬化触媒 ジー n-ブチルチンジラウレート	2
添加剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (商品名 SH6040 : 東レダウコーニングシリコン (株))	2

表 11

成 分	割合 (重量部)
合成例 1 のポリマー	100
可塑剤 芳香族炭化水素 (商品名 "日石ハイゾール SAS-LH" 日本石油化学 (株) 製)	77.85
充填剤 炭酸カルシウム	210
充填剤 カーボンブラック (商品名 サーマックス MT N-990 : 白石カルシウム (株))	100
充填剤 酸性白土	10
(商品名 ミズカエース #300 : 水澤化学工業 (株))	
硬化触媒 トリス (アセチルアセトン) インジウム (商品名 ナーセム インジウム : 日本化学産業 (株))	0.15
添加剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (商品名 SH6040 : 東レケミカル (株))	2

表 12

	実施例 10	実施例 11
反応触媒	ジブチルジラレート スズ	インジウム トリス(7セチル7セトン)インジウム
硬化物硬度 (JIS A)		
23℃	×	17
2時間	4	25
3時間	8	30
4時間	13	31
5時間	15	32
6時間	32	37
1日	40	41
7日		

### 産業上の利用可能性

本発明の硬化型組成物は、良好な主剤貯蔵安定性を有するだけでなく、主剤貯蔵後も良好な硬化性を有し、硬化後の硬化物の機械的強度が高く、かつ十分な破断強度、硬度及びガスバリア性を有するので、複層ガラスや車両用窓枠等のシーリング材として、広く利用できる。さらに、本発明の硬化型組成物は、建築用シーリング材、接着剤、コーティング剤等としても好適に用いられる。

## 請 求 の 範 囲

1. 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物と、カーボンブラックとを含有し、さらに、ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、又は、石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を含有することを特徴とする硬化型組成物。

2. ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、及び、石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を含有する請求項1記載の硬化型組成物。

3. ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤が、パーライト、ホワイトカーボン又は酸性白土である請求項1に記載の硬化型組成物。

4. 1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物のイソシアネート基と、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマー中のチオール基とのモル比（イソシアネート基／チオール基）が、0.5～4.0である請求項1に記載の硬化型組成物。

5. カーボンブラックを、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して、20～200重量部含有する請求項1に記載の硬化型組成物。

6. ケイ酸又はケイ酸塩を主成分とする充填剤を、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して、0.5～50重量部含有する請求項1に記載の硬化型組成物。

7. 石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して、0.5～150重量部含有する請求項1に記載の硬化型組成物。

8. 炭化水素系可塑剤を、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して、10～100重量部含有する請求項1に記載の硬化型組成物。

9. 有機金属化合物を含有する請求項1に記載の硬化型組成物。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00198

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L75/04, (C08L75/04, C08K3:04. C08K3:34, C08K5:098, C08K5:57), C08G18/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L75/04-16, C08K3/00-13/08, C08G18/00-87

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-181397 A (Konishi Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; column 4, line 42 to column 5, line 18; examples (Family: none)	1-9
Y	WO 99/54373 A1 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 28 October, 1999 (28.10.99), Claims; page 36, line 15 to page 37, line 11; examples & DE 19983141 T                      & CN 1297461 T	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 April, 2003 (15.04.03)	Date of mailing of the international search report 30 April, 2003 (30.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00198

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-210619 A (Bayer AG.), 23 October, 1985 (23.10.85), Claims; examples & DE 3402698 A1 & EP 151938 A2 & US 4608397 A1 & CA 1228441 A & AT 56034 T & DE 3579328 C	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08L75/04, (C08L75/04, C08K3:04, C08K3:34, C08K5:098, C08K5:57), C08G18/50

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08L75/04-16, C08K3/00-1.3/08, C08G18/00-87

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-181397 A (コニシ株式会社), 1999.07.06, 特許請求の範囲, 第4欄第42行-第5欄第18行, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
Y	WO 99/54373 A1 (三洋化成工業株式会社), 1999.10.28, 特許請求の範囲, 第36頁第15行-第37頁第11行, 実施例 &DE 19983141 T &CN 1297461 T	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.04.03

国際調査報告の発送日

30.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 60-210619 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャ フト), 1985. 10. 23, 特許請求の範囲, 実施例 &DE 3402698 A1 &EP 151938 A2 &US 4608397 A1 &CA 1228441 A &AT 56034 T &DE 3579328 C	1-9